

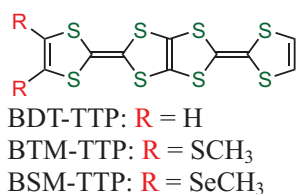
BTM-TTP および BSM-TTP の θ 型陽イオンラジカル塩における電荷分離

(京大低物セ¹, 愛媛大院理工², 分子研³) ○中野 義明¹, 御崎 洋二², 売市 幹大³, 薬師 久彌³, 矢持 秀起¹

【序】BDT-TTP 誘導体は一般に β 型と呼ばれる分子配列を構築する自己凝集能を持ち、低温まで安定な金属状態を保つ錯体を形成する。ところが、チオメチル基を導入した BTM-TTP を SbF_6^- 陰イオン存在下で電解酸化を行うと、低温まで金属的挙動を示す β -(BTM-TTP)₂ SbF_6 と室温から半導体的挙動 ($\sigma_{\text{RT}} = 0.8 \text{ S cm}^{-1}$, $E_a = 130 \text{ meV}$) を示す θ -(BTM-TTP)₂ SbF_6 が得られる。 θ 型塩では室温において結晶学的に独立なドナー分子は 1 分子であり、バンド計算を行うと分子間の HOMO の重なり積分値は 10×10^{-3} よりも小さいものの、2次元金属に特徴的な閉じたフェルミ面を与える。また、室温での磁化率は $8.3 \times 10^{-4} \text{ emu mol}^{-1}$ と大きく、キュリーの温度依存性を示す。したがって、伝導キャリアはトランスファー積分が小さいために電子相関により局在化していると考えられる[1]。

また、同形構造の θ -(BSM-TTP)₂ PF_6 の伝導挙動も θ -(BTM-TTP)₂ SbF_6 によく似ており、室温伝導度は 1.2 S cm^{-1} 、活性化エネルギーは 88 meV の半導体的挙動を示す[2]。本研究では、

BTM-TTP、BSM-TTP の θ 型塩の半導体的挙動の原因を明らかにするために、振動分光法による検討を行った。



【結果と考察】B3LYP 法で BTM-TTP⁰ と BTM-TTP⁺ の構造最適化を行った。BTM-TTP⁰ については、 C_s 対称性に束縛する、しないに関わらず同じ構造を与えた。分子は硫黄原子の部分で折れ曲がっており、末端のメチル基は分子面から立っていた。BTM-TTP⁺ については、 C_1 、 C_s 、 C_{2v} 対称性で構造最適化を行った。ど

の場合も π 共役系部分は中性分子よりも平面的になっていたが、メチル基の配向については、 C_1 対称性の場合、片方のメチル基が分子面に対して立っていたが、もう片方のメチル基は分子面内にあった。 C_s 対称性の場合、両方のメチル基は分子面に対して立っていた。 C_{2v} 対称性の場合、両方のメチル基は分子面内にあった。 C_1 対称性が最安定構造であり、 C_s 対称性よりも $0.35 \text{ kcal mol}^{-1}$ 、 C_{2v} 対称性よりも $2.25 \text{ kcal mol}^{-1}$ 安定であったが、(BTM-TTP)ReO₄ 中の BTM-TTP⁺ 分子は C_1 対称性よりも C_s 対称性に近い構造をとっていることから、BTM-TTP⁰、BTM-TTP⁺ ともに C_s 対称性に束縛して振動解析を行った。

Fig. 1 に BTM-TTP⁺ の C=C 伸縮振動モードを示す。 ν_5 から ν_9 の 5 つのモードが C=C 伸縮振動に相当し、 ν_8 モード以外は、主として外側の五員環と五員環同士を架橋する部分の C=C 伸縮振動、 ν_8 モードは主として内側の環と架橋部

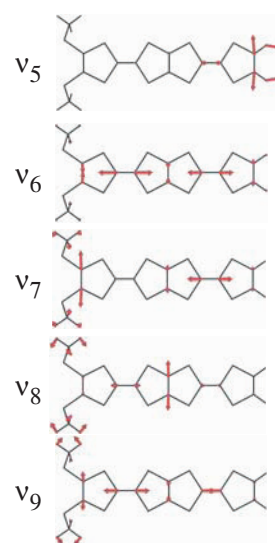


Fig. 1 C=C stretching modes of BTM-TTP⁺ calculated at B3LYP/6-31G(d,p) level.

分の C=C 伸縮振動と理解される。また、 ν_8 モードはイオン化シフトが最大であることから、分子の電荷に対する最も良いマーカーバンドであると予想される。

Fig. 2、3 に、BTM-TTP⁰ と BTM-TTP⁺ のラマンスペクトルを示す。 ν_6 、 ν_8 を用い、分子の電荷 ρ と振動数の間に線形関係を仮定することにより、次の関係式を得た。

$$\nu_6(\rho) / \text{cm}^{-1} = 1481 + 81 \times (1 - \rho) \quad (1)$$

$$\nu_8(\rho) / \text{cm}^{-1} = 1420 + 92 \times (1 - \rho) \quad (2)$$

Fig. 4 に θ -(BTM-TTP)₂SbF₆ の温度可変ラマンスペクトルを示す。高温領域ではブロードなスペクトルが観測されており、室温付近です

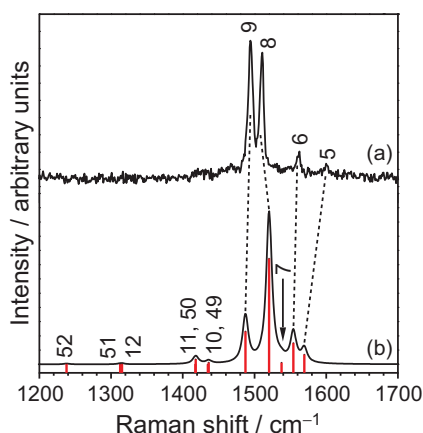


Fig. 2 Raman spectra of neutral BTM-TTP (a) excited by a 780 nm laser and (b) calculated at B3LYP/6-31G(d,p) level. The numbering j denotes the ν_j mode.

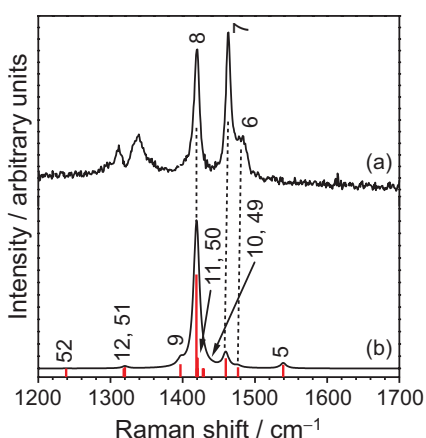


Fig. 3 Raman spectra of (BTM-TTP)ReO₄ (a) excited by a 780 nm laser and (b) calculated at B3LYP/6-31G(d,p) level. The numbering j denotes the ν_j mode.

に電荷の不均化が起きていることを示している。また、スペクトルは温度低下に伴って徐々に変化していることが分かった。300 K で 1483 cm⁻¹ に観測されていたブロードなバンドは、温度低下に伴い先鋭化しながら高波数側にシフトし、6 K では 1493 cm⁻¹ に観測された。さらに、高温領域ではスペクトルの裾になっていたところに新たなバンドが現れた。式(1)、(2)から分子の電荷を見積もったところ、6 K では +0.9₃:+0.1₂~0.0₃ 程度の電荷分離状態となることが分かった。すなわち、この塩では室温ですでに電荷の不均化が起こっており、温度低下に伴って徐々に電荷秩序の揺らぎが抑制されるものと考えられる。当日は、同形構造の θ -(BSM-TTP)₂PF₆ についても報告する。

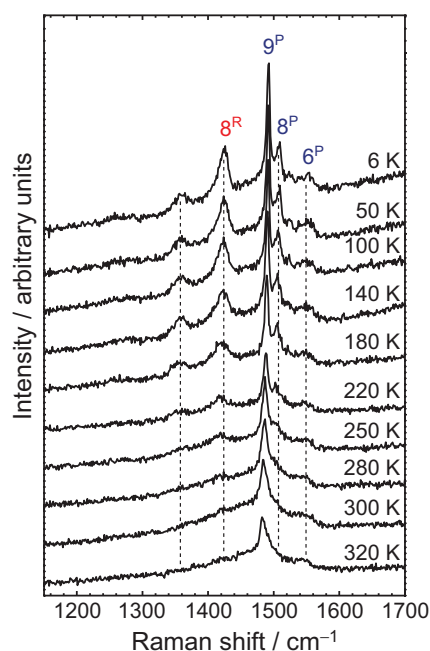


Fig. 4 Raman spectra of θ -(BTM-TTP)₂SbF₆ excited by a 568 nm laser. Numberings j^P and j^R denote the ν_j mode at the charge-poor and rich sites, respectively.

【参考文献】

- [1] M. Noda, M. Yasuda, Y. Nakano, A. Ito, H. Fueno, K. Tanaka, H. Fujiwara, T. Sugimoto, Y. Misaki, *Chem. Lett.*, **2008**, 37, 396.
- [2] 辻, 保田, 宮本, 藤原(秀), 杉本, 藤原(絵), 青沼, 御崎, 第 15 回有機結晶シンポジウム, 2006, 愛媛大学城北キャンパス, P-37.